

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月29日(29.06.2023)



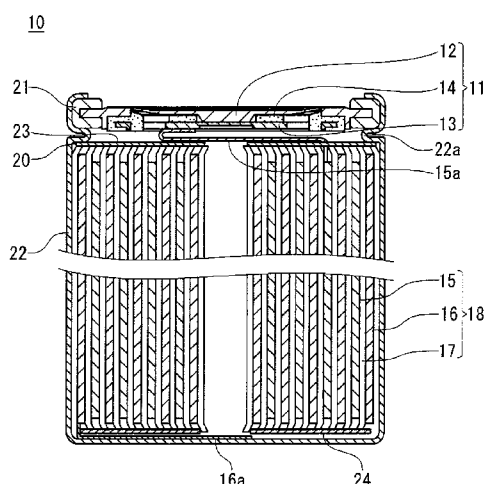
(10) 国際公開番号

WO 2023/120503 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046790
- (22) 国際出願日: 2022年12月20日(20.12.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-209430 2021年12月23日(23.12.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 原田 真帆 (HARADA Maho), 中山 貴仁(NAKAYAMA Takahito).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所 (KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

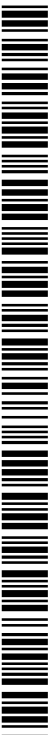
(54) Title: SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極およびその製造方法、ならびに二次電池



(57) Abstract: A secondary battery positive electrode comprising a positive electrode collector and a positive electrode active material layer supported on the positive electrode collector, wherein the positive electrode active material layer contains active material particles, a binder, and a heat-decomposable additive, and the heat-decomposable additive contains an acetamidobenzoic acid.

(57) 要約: 正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、前記正極活物質層は、活物質粒子と、結着剤と、熱分解性添加剤と、を含み、前記熱分解性添加剤は、アセトアミド安息香酸を含む、二次電池用正極。



WO 2023/120503 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

二次電池用正極およびその製造方法、ならびに二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、主として二次電池用正極に関する。

背景技術

[0002] 二次電池のエネルギー密度が高くなるほど、安全性を向上させることが求められる。中でも内部短絡による発熱を低減することは重要である。電池が内部短絡した場合、短絡部が微小でも、短絡電流によるジュール熱によりセパレータが溶融して、より大きな短絡部が形成される。短絡部が拡大し、短絡電流が増大すると、電池温度が加速度的に上昇する。二次電池のエネルギー密度が高くなるほど、短絡電流によるジュール熱は増加する。

[0003] 特許文献1は、層状結晶構造を有するリチウムとニッケルを主成分とする複合酸化物において、一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_2$ 、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.10$ 、 $0.10 \leq c \leq 0.20$ （但し、M1はAl、B、Y、Ce、Ti、Sn、V、Ta、Nb、W、Moから選ばれる1種以上の元素、M2はCo、Mn、Feから選ばれる1種以上の元素）で表される元素組成を有する粉末であり、かつ、該粉末を加圧成形した時の圧縮密度が 4.0 g/cm^3 における圧粉体の 25°C における導電率： σ が $5 \times 10^{-2} \geq \sigma \geq 5 \times 10^{-4} [\text{S/cm}]$ の範囲内であることを特徴とする正極活物質を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-315502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1は、上記正極活物質によれば、充電状態における熱的安定性が

向上し、電池が内部短絡を生じた状況下においても短絡電流によるジュール発熱が抑制され、安全性の確保が容易になると述べている。

[0006] しかし、特許文献1のように圧粉体の導電率を制御する場合、電池が全体として高抵抗になるため、電池性能の低下につながる。さらに、特許文献1は、リチウムとニッケルを主成分とする複合酸化物に特化した対策であり、汎用性に乏しい。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一側面は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、前記正極活物質層は、活物質粒子と、結着剤と、熱分解性添加剤と、を含み、前記熱分解性添加剤は、アセトアミド安息香酸を含む、二次電池用正極に関する。

[0008] 本開示の別の側面は、上記二次電池用正極、負極、非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備える、二次電池に関する。

[0009] 本開示の更に別の側面は、活物質粒子と、結着剤と、熱分解性添加剤と、分散媒と、を含む正極スラリーを調製する工程と、正極集電体を準備する工程と、前記正極集電体の表面に前記正極スラリーを塗布して塗膜を形成する工程と、前記塗膜を乾燥して、未圧延層を形成する工程と、前記未圧延層を圧延して、正極活物質層を形成する工程と、を具備し、前記熱分解性添加剤は、アセトアミド安息香酸を含み、前記分散媒は、有機溶媒を含む、二次電池用正極の製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、室温での抵抗の増大を抑制しつつ、電池の内部短絡が発生したときの高温下での抵抗を増大させることができる。よって、高い安全性と良好な電池性能を両立することができる。

[0011] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本開示の実施形態に係る二次電池の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下では、本開示に係る二次電池用正極およびそれを用いた二次電池の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。

また、本開示は、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせることができる。

[0014] A. 二次電池用正極

本開示の実施形態に係る二次電池用正極は、正極集電体と、正極集電体に担持された正極活物質層とを備える。正極活物質層は、正極集電体の表面に形成される。

[0015] [正極集電体]

正極集電体は、シート状の導電性材料で構成される。正極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ、ネット、パンチングシートなど）が使用される。

[0016] [正極活物質層]

正極活物質層は、正極集電体の一方または両方の表面に担持されている。

正極活物質層は、通常、正極合剤で構成された正極合剤層であり、膜状もしくはフィルム状である。正極合剤は、活物質粒子（正極活物質の粒子）と、結着剤と、熱分解性添加剤を必須成分として含む。活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物を含んでもよい。結着剤は、フッ素樹脂および水素化ニトリルブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種を含む。熱分解性添加剤は、アセトアミド安息香酸を含む。

[0017] アセトアミド安息香酸は、正極活物質層内に存在しても電池性能にほとんど影響を与えない。アセトアミド安息香酸は、そのCOOH基がプロトンと結合している酸型でもよく、双性イオン型でもよく、COOH基のプロトンがカチオンに置換された塩型でもよい。カチオンとしては、アンモニウムカチオン、金属カチオン（Na、K、Liなど）などであってもよい。アセトアミド安息香酸は、3-アセトアミド安息香酸でもよく、4-アセトアミド安息香酸でもよいが、3-アセトアミド安息香酸がより望ましい。アセトアミド安息香酸の全量に占める3-アセトアミド安息香酸の含有率は、98質量%以上が望ましく、100%でもよい。

[0018] 熱分解性添加剤は、電池で内部短絡が発生し、短絡電流が増大し、電池温度が上昇したときに、熱分解し、導電経路を遮断する。つまり、熱分解性添加剤は、常温では抵抗をほとんど増加させず、高温時に選択的に電池の内部抵抗を増大させる作用を有する。アセトアミド安息香酸は、約250℃以上の温度で熱分解するため、電池温度が過度に上昇する前に、電池の内部抵抗が顕著に増大する。導電経路が遮断されるメカニズムは明確ではないが、熱分解性添加剤の熱分解により正極活物質層内でガスが発生し、正極活物質層が局所的な構造変化を生じるために抵抗が増大すると推測される。

[0019] アセトアミド安息香酸は、フッ素樹脂および水素化ニトリルブタジエンゴム（H-NBR）からなる群より選択される少なくとも1種を含む結着剤との相性がよいと考えられる。フッ素樹脂およびH-NBRは、正極活物質層を形成する際に分散媒として用いられる有機溶媒（例えばN-メチル-2-ピロリドン）に溶解する。アセトアミド安息香酸も、分散媒として用いられ

る有機溶媒に適度に溶解する。そのため、有機溶媒に適度に溶解して微小な粒子もしくは凝集体で有機溶媒に分散しているアセトアミド安息香酸が、結着剤とともに、正極活物質層内に均一に分散できるものと考えられる。さらに、アセトアミド安息香酸は、有機溶媒の存在下で副反応を生じにくく、安定であると考えられる。なお、正極スラリーの分散媒に水を用いる場合、水が正極活物質を劣化させて容量低下を招くことがある。

[0020] 熱分解性添加剤の少なくとも一部は、正極活物質層中に $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子として存在することが望ましい。ここで、「粒子」とは、一次粒子、二次粒子およびこれらが凝集した凝集体を含む概念であり、一般的な粒子もしくはパーティクル (particle) の他に、アグリゲーション (aggregation)、アグロメレーション (agglomeration) などの概念も含まれる。粒子径 (もしくは凝集体の直径) は、後述のように断面試料の観察において、粒子 (もしくは凝集体) の輪郭で囲まれた面積と同じ面積を有する相当円の直径と見なせばよい。熱分解性添加剤が、このような大きさに正極活物質層に含まれる場合、熱分解性添加剤の熱分解による正極活物質層の局所的な構造変化が大きくなり、抵抗をより顕著に増大させるものと推測される。熱分解性添加剤の粒子径は、 $20\ \mu\text{m}$ 以上でもよく、 $30\ \mu\text{m}$ 以上でもよい。また、熱分解性添加剤の粒子径の最大値は、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $60\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。最大値が上記範囲内であれば、電池性能に対する影響を十分に小さくすることができる。

[0021] 粒子径は、以下の要領で測定できる。

(1) 正極の断面試料の準備

まず、測定対象の正極を準備する。次に、正極活物質層と正極集電体とを同時に正極の厚さ方向に沿って切断して断面を形成する。その際、正極活物質層に熱硬化性樹脂を充填して硬化させてもよい。例えば、CP (クロスセクションポリッシャー) 法、FIB (集束イオンビーム) 法等により正極の断面試料を得る。

[0022] 測定対象の正極は、放電深度 (DOD) 90%以上の二次電池から取り出

す。放電深度（DOD）とは、満充電状態の電池が有する電気量に対する放電された電気量の割合である。なお、完全放電状態（DOD = 100%）の電池を満充電状態（SOC = 100%、DOD = 0%）になるまで充電するときの充電電気量（すなわち満充電量）が定格容量に相当する。満充電状態の電池の電圧は、充電終止電圧に対応する。完全放電状態の電池の電圧は、放電終止電圧に対応する。

[0023] (2) 走査型電子顕微鏡（SEM）による正極の断面の撮影

次に、断面試料をSEMで観察する。SEMによる観察は、低倍率（例えば、200倍～1000倍）で行う。SEM像は、正極活物質層の面方向における長さ300 μ m以上（望ましくは400 μ m以上）の領域が観測されるように撮影する。

[0024] (3) 電子線マイクロアナライザー（EPMA）による元素分析

断面試料のSEM像を用いてEPMAによる元素分析を行う。断面試料のEPMA分析データから熱分解性添加剤に由来する成分（例えば窒素元素）を抽出することで、熱分解性添加剤のマップを得る。窒素マッピングの測定条件は、加速電圧8.0kV、照射電流 1.0×10^{-7} Aとし、正極活物質層での最大カウント数の1/3を閾値として、検出レベルが閾値以上のピクセルを熱分解性添加剤が存在する箇所と見なす。得られたマップから熱分解性添加剤の粒子もしくは凝集体を特定する。特定された粒子もしくは凝集体の面積と同じ面積を有する相当円の直径を熱分解性添加剤の粒子径とする。

[0025] 粒子径10 μ m以上の熱分解性添加剤の粒子（もしくは凝集体）は、正極活物質層の面方向における長さ300 μ m \times 正極活物質層（正極集電体の両面に正極活物質層が設けられている場合はその片面の正極活物質層（以下、同様。））の厚さTで定義される矩形の観測視野に1個以上観測されればよいが、5以上観測されることが望ましい。上記観測視野に観測される粒子径10 μ m以上の熱分解性添加剤の粒子数が多いほど、高温時に選択的に電池の内部抵抗を増大させる作用が大きくなる。上記観測視野に観測される粒子径10 μ m以上の熱分解性添加剤の粒子数の上限は、例えば、40個以下で

ある。上記各個数は、複数（例えば3以上）の観察視野（ $300\mu\text{m}\times T$ ）でカウントされた粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の熱分解性添加剤の粒子数の平均値であってもよい。

[0026] 正極活物質層に含ませる熱分解性添加剤は少量でよい。正極活物質層に含まれるアセトアミド安息香酸の含有率は、例えば、 0.1 質量%以上 5 質量%以下でもよく、 0.3 質量%以上 3 質量%以下でもよく、 0.5 質量%以上 2 質量%以下でもよい。また、既述のように、正極活物質層の断面を走査型電子顕微鏡および電子線マイクロアナライザーで分析するとき、アセトアミド安息香酸が存在する箇所面積が、正極活物質層の面方向における長さ $300\mu\text{m}\times$ 正極活物質層の厚さ T で定義される矩形の観測視野において、例えば、 0.5 面積%以上 27 面積%以下であってもよく、 1 面積%以上 15 面積%以下でもよく、 3 面積%以上 10 面積%以下でもよい。上記含有率で含まれるアセトアミド安息香酸は、電池容量に大きく影響しない。また、上記含有率で含まれるアセトアミド安息香酸は、既述の適度な粒子径の粒子もしくは凝集体として正極活物質層内に均一に分散し得る。

[0027] 熱分解性添加剤は、酢酸成分を含んでもよい。酢酸成分には、正極活物質層を形成する際に調製される正極スラリーの正極合剤の沈降を抑制する作用がある。酢酸成分は、 OH 基を有する酢酸（酸型）でもよく、 OH 基のプロトンがカチオンに置換された塩型でもよい。カチオンとしては、アンモニウムカチオン、金属カチオン（ Na 、 K 、 Li など）などであってもよい。酢酸成分は、熱分解性添加剤もしくはアセトアミド安息香酸の 1g あたりに $500\mu\text{g}$ 以上 $5000\mu\text{g}$ 以下の割合で含まれていることが望ましい。熱分解性添加剤もしくはアセトアミド安息香酸に含まれる酢酸成分の量は、例えば、正極活物質層を正極から剥離し、正極活物質層からアセトアミド安息香酸を溶媒で抽出し、アセトアミド安息香酸を含む溶媒をイオンクロマトグラフィーで分析することにより測定できる。溶媒には N -メチル- 2 -ピロリドン（ NMP ）を用いてもよい。

[0028] 熱分解性添加剤は、活物質粒子の表面の一部を被覆していることが望まし

い。活物質粒子の表面に存在する熱分解性添加剤は、高温時に、活物質粒子同士、活物質粒子と導電材、もしくは活物質粒子と正極集電体との導電経路を効率的に遮断すると考えられる。例えば、活物質粒子の表面に存在し、活物質粒子同士の間を介在する熱分解性添加剤は、ガス化などの状態変化により、活物質粒子同士の接触を減少させる。一方、熱分解性添加剤が活物質粒子の表面の一部のみを被覆し、全体を被覆しない場合、電池反応に対する抵抗はほとんど増大しない。

[0029] 熱分解性添加剤が活物質粒子の表面の一部のみを被覆していることは、既述の方法で得られる正極の断面試料のSEM像のEPMAによる元素マッピングで観察することで確認することができる。

[0030] 熱分解性添加剤（特に、粒子状の熱分解性添加剤（中でも、粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子））は、正極活物質層の正極集電体側ではなく、最表面側（すなわち、セパレータ側）に偏在していることが望ましい。電池の内部短絡は、正極活物質層のセパレータ側で拡大し始めることが多いためである。内部短絡は、例えば、導電性異物がセパレータを貫通することで発生する。熱分解性添加剤を正極活物質層のセパレータ側に偏在させることで、短絡発生後の初期に高抵抗の領域を正極活物質層のセパレータ側に形成することができる。よって、短絡部分の拡大を抑制することができる。

[0031] より具体的には、正極活物質層の厚みを T とすると、正極活物質層の正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域に存在する熱分解性添加剤の存在確率 P_b と、正極活物質層の正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から最表面（すなわち、正極活物質層のセパレータ側の表面）までの領域に存在する熱分解性添加剤の存在確率 P_t とが、例えば $1.35 \leq P_t / P_b$ を満たせばよく、 $1.5 \leq P_t / P_b \leq 4.0$ を満たしてもよい。なお、 $P_t / P_b < 1.35$ の場合には、実質的には、熱分解性添加剤が正極活物質層の正極集電体側よりも最表面側に偏在しているとはいえない。

[0032] 以下、正極活物質層の正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域を、「下層領域」と称し、正極活物質層の正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から

最表面までの領域を「上層領域」とも称する。

[0033] P_bおよびP_tは、既述の方法で得られる正極の断面試料をSEMおよびEPMAで分析することで測定することができる。具体的には、断面試料のEPMA分析データから得られる熱分解性添加剤の元素マップにおいて、下層領域および上層領域に占める熱分解性添加剤が占める面積を測定する。このとき、熱分解性添加剤の粒子径にかかわらず、全ての熱分解性添加剤をカウントする。そして、下層領域および上層領域の面積に占める熱分解性添加剤の面積の割合を、それぞれP_bおよびP_tと見なす。P_bおよびP_tは、正極活物質層の面方向における長さ300μm×正極活物質層の厚さTで定義される矩形の観測視野で測定する。P_bおよびP_tは、それぞれ複数（例えば3以上）の観察視野で求められたP_bおよびP_tの平均値であってもよい。

[0034] 好ましくは、正極活物質層の厚みをTとするとき、正極活物質層の正極集電体の表面から0.25Tまでの領域に存在する熱分解性添加剤の存在確率P_b(q)と、正極活物質層の正極集電体の表面から0.75Tの位置から最表面（すなわち、正極活物質層のセパレータ側の表面）までの領域に存在する熱分解性添加剤の存在確率P_t(q)とが、 $1.5 \leq P_t(q) / P_b(q) \leq 50$ を満たしてもよい。

[0035] <正極の製造方法>

次に、本開示の実施形態に係る二次電池用正極の製造方法の一例について説明する。

当該製造方法は、活物質粒子と、結着剤と、熱分解性添加剤と、分散媒と、を含む正極スラリーを調製する工程（I）と、正極集電体を準備する工程（II）と、前記正極集電体の表面に前記正極スラリーを塗布して塗膜を形成する工程（III）と、前記塗膜を乾燥して、未圧延層を形成する工程（IV）と、前記未圧延層を圧延して、正極活物質層を形成する工程（V）と、を具備する。

[0036] （I）スラリー調製工程

正極スラリーは、活物質粒子、結着剤および熱分解性添加剤を含む正極合剤を、液状の分散媒と混合して分散媒に分散させることにより調製される。正極合剤は、更に、別の成分（例えば、導電材）を含んでもよい。液状の分散媒としては、結着剤および熱分解性添加剤の両者との親和性に優れる有機溶媒を用いる。

[0037] 有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることが好ましいが、エタノールなどのアルコール、テトラヒドロフランなどのエーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、シクロヘキサノンなどのケトンなどを用いてもよい。

[0038] 熱分解性添加剤としては、少なくとも、アセトアミド安息香酸を用いる。アセトアミド安息香酸は、予め分散媒と混合して一部を溶解させてもよい。例えば、平均粒子径 D_1 の粒子状のアセトアミド安息香酸を分散媒と混合することで、平均粒子径 d_1 （ $d_1 < D_1$ ）の粒子状のアセトアミド安息香酸の分散液を調製してもよい。ここで、平均粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置で得られる体積基準の粒度分布において積算体積が50%となるメディアン径（ D_{50} ）である。平均粒子径 D_1 は、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $100\ \mu\text{m}$ のメッシュを通過するアセトアミド安息香酸を用いることがより望ましい。平均粒子径 d_1 は、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

[0039] 結着剤としては、フッ素樹脂および水素化ニトリルブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種を用いる。フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアリカン（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。これらは、有機溶媒に溶解しやすく、スルファミン酸と併用するのに適している。中でもPVDFが好ましい。

[0040] (11) 正極集電体を準備する工程

正極集電体としては、シート状の導電性材料（金属箔、メッシュ、ネット

、パンチングシートなど）が使用される。中でも金属箔が好ましい。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。正極集電体の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $1\sim 50\mu\text{m}$ であり、 $5\sim 30\mu\text{m}$ であってもよい。

[0041] (I I I) 正極スラリーの塗膜を形成する工程

正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布することにより塗膜が形成される。正極スラリーの塗布装置としては、例えば、バーコータ、グラビアコータ、ブレードコータ、ロールコータ、コンマコータ、ダイコータ、リップコータ等が用いられる。

[0042] 正極集電体の表面に塗布される正極スラリーにおいて、熱分解性添加剤の少なくとも一部が $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子状で存在することが望ましい。これにより、粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の熱分解性添加剤を含む正極活物質層を容易に得ることができる。また、熱分解性添加剤により、活物質粒子の表面の一部のみを被覆しやすくなる。

[0043] (I V) 塗膜の乾燥工程

次に、塗膜を乾燥させ、分散媒を揮散させて、未圧延塗膜を形成する。乾燥の際の条件を適宜に制御することで、分散媒とともに、熱分解性添加剤を下層領域から上層領域（すなわち、正極集電体側からセパレータ側）にマイグレーションさせることができる。その結果、熱分解性添加剤は、正極活物質層の正極集電体側よりもセパレータ側において偏在した状態になる。例えば 150°C 以上、更には 200°C 以上の温度で塗膜を乾燥させる場合には、熱分解性添加剤が正極活物質層の正極集電体側よりもセパレータ側に偏在した状態になりやすい。

[0044] 例えば、未圧延層の厚みを T_2 とするとき、未圧延層の正極集電体の表面から $0.5T_2$ までの領域に存在する熱分解性添加剤の存在確率 P_{2b} と、未圧延層の正極集電体の表面から $0.5T_2$ の位置から最表面までの領域に存在する熱分解性添加剤の存在確率 P_{2t} とは、 $1.35 \leq P_{2t} / P_{2b}$ を満たしてもよい。

[0045] (V) 未圧延層の圧延工程

次に、未圧延層を圧延して、正極活物質層を形成する。圧延の条件は、特に限定されないが、正極活物質層における活物質粒子（正極活物質）の密度は、例えば 3.3 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下であり、 3.5 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下でもよい。

[0046] なお、ここでは、塗膜の乾燥条件を制御することにより P 2 t / P 2 b を制御する方法を説明したが、P 2 t / P 2 b を制御する方法はこれに限られない。例えば、熱分解性添加剤の含有率の異なる 2 層以上で構成される正極活物質層を、2 種以上の正極スラリーを積層塗布して形成してもよい。

[0047] B. 二次電池

本開示の実施形態に係る二次電池は、上記二次電池用正極、負極、リチウムイオン伝導性の電解質、および、正極と負極との間に介在するセパレータを備える。二次電池は、リチウムイオン伝導性の電解質として電解液を含む液式二次電池でもよく、電解液は、非水電解液でもよく、水溶液電解液でもよい。電解液をマトリックス材料に保持させたゲル電解質もしくは固体電解質を用いてもよい。リチウムイオン伝導性の電解質として固体電解質を含む全固体二次電池でもよい。二次電池には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料を負極活物質として用いるリチウムイオン二次電池、負極で充電時にリチウム金属が析出し且つ放電時にリチウム金属が溶解するリチウム二次電池、ゲル電解質または固体電解質を含む固体電池などが含まれる。

[0048] 以下、リチウムイオン二次電池を例に挙げて、二次電池の構成を具体的に説明する。

[0049] [正極]

正極としては、既述の特徴を有する二次電池用正極を用いる。正極活物質層は、正極合剤で構成される。正極合剤は、必須成分として、活物質粒子（正極活物質の粒子）、結着剤および熱分解性添加剤（少なくともアセトアミド安息香酸）を含み、任意成分を含んでもよい。任意成分としては、導電材

、増粘剤等を含み得る。

[0050] 正極活物質層の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $75\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。互いに異なる形態を有する複数の層で1つの正極活物質層を形成してもよい。例えば、互いに平均粒子径の異なる活物質粒子を含む2層以上を積層してもよく、互いに正極活物質の種類もしくは組成が異なる2層以上を積層してもよい。

[0051] 活物質粒子（正極活物質の粒子）の平均粒子径は、例えば、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。ここでも、平均粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置で得られる体積基準の粒度分布において積算体積が50%となるメディアン径（ D_{50} ）である。活物質粒子は、正極から分離回収すればよい。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所（H O R I B A）製「L A - 7 5 0」を用いることができる。

[0052] なお、活物質粒子の平均粒子径は、既述の正極の断面試料から測定してもよい。断面のSEM像を、活物質粒子が10個以上観測されるように撮影し、画像処理により、10個以上の活物質粒子の断面と同じ面積を有する相当円の直径をそれぞれ求め、それらの平均値を平均粒子径としてもよい。

[0053] 活物質粒子を構成する正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含んでもよい。高容量化の観点から、リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムとNiとを含み、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケル酸化物（複合酸化物N）を含むことが望ましい。正極活物質に占める複合酸化物Nの割合は、例えば、70質量%以上であり、90質量%以上でもよく、95質量%以上でもよい。複合酸化物Nに含まれるLi以外の金属元素に占めるNiの割合は50原子%以上であってもよい。

[0054] 複合酸化物Nは、例えば、式（1）： $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_{x_1}\text{M1}_{x_2}\text{M2}_{(1-x_1-x_2)}\text{O}_{2+\beta}$ で表される。ここで、元素M1は、V、CoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種である。元素M2は、Mg、Al、Ca、Ti、Cu、ZnおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種である。ただし式（1）は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、0

、 $0.5 \leq x_1 < 1$ 、 $0 \leq x_2 \leq 0.5$ 、 $0 < 1 - x_1 - x_2 \leq 0.5$ を満たす。 α は充放電により増減する。

[0055] 複合酸化物Nは、Niを含むとともに、元素M1および元素M2として、Co、MnおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。Co、MnおよびAlは、複合酸化物Nの結晶構造の安定化に寄与する。

[0056] 低コスト化および高容量化の観点からは、複合酸化物Nに含まれるLi以外の金属元素に占めるCoの割合は、0原子%以上、20原子%以下が望ましく、0原子%以上、15原子%以下がより望ましい。

[0057] Li以外の金属元素に占めるMnの割合は10原子%以下でもよく、5原子%以下でもよい。Li以外の金属元素に占めるMnの割合は1原子%以上でもよく、3原子%以上でもよく、5原子%以上でもよい。

[0058] Li以外の金属元素に占めるAlの割合は10原子%以下でもよく、5原子%以下でもよい。Li以外の金属元素に占めるAlの割合は1原子%以上でもよく、3原子%以上でもよく、5原子%以上でもよい。

[0059] 複合酸化物Nは、例えば、式(2)： $Li_{\alpha}Ni_{(1-y_1-y_2-y_3-z)}Co_{y_1}Mn_{y_2}Al_{y_3}M_zO_{2+\beta}$ で表され得る。元素Mは、Li、Ni、Co、Mn、Alおよび酸素以外の元素であり、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、ScおよびYからなる群より選択された少なくとも1種であってもよい。ただし式(2)は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $0 \leq y_1 \leq 0.1$ 、 $0 \leq y_2 \leq 0.1$ 、 $0 \leq y_3 \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ を満たす。Niの原子比を示す $1 - y_1 - y_2 - y_3 - z (=v)$ は、例えば0.8以上であり、0.85以上でもよく、0.90以上もしくは0.95以上でもよい。また、Niの原子比を示すvは、0.98以下でもよく、0.95以下でもよい。

[0060] 正極活物質層に任意成分として含まれ得る導電材としては、カーボンナノチューブ(CNT)、CNT以外の炭素繊維、導電性粒子(例えば、カーボンブラック、黒鉛)などが挙げられる。

[0061] [負極]

負極は、少なくとも負極集電体を含む。負極は、例えば、負極集電体と負極活物質層とを含む。負極活物質層は、負極集電体の一方または両方の表面に担持されている。

[0062] 負極活物質層は、負極合剤で構成された負極合剤層であってもよい。負極合剤層は、膜状もしくはフィルム状である。負極合剤は、負極活物質の粒子を必須成分として含み、任意成分として結着剤、導電剤、増粘剤などを含み得る。また、リチウム金属箔あるいはリチウム合金箔を負極活物質層として負極集電体に貼り付けてもよい。

[0063] 負極合剤層は、例えば、負極活物質の粒子、結着剤等を含む負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。

[0064] 負極活物質は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料、リチウム金属、リチウム合金などを含む。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料としては、炭素材料、合金系材料などが用いられる。炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。合金系材料としては、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも1種類含むものが挙げられ、具体的には、ケイ素、スズ、ケイ素合金、スズ合金、ケイ素化合物などが挙げられる。酸化ケイ素、酸化スズ等を用いてもよく、他のケイ素含材料を用いてもよい。

[0065] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ、ネット、パンチングシートなど）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。

[0066] 結着剤としては、例えば、スチレンーブタジエンゴムを用いることができるが、特に限定されない。

[0067] 導電材としては、カーボンナノチューブ（CNT）、CNT以外の炭素繊維、導電性粒子（例えば、カーボンブラック、黒鉛）などが挙げられる。

[0068] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびその変性体（Na塩などの塩も含む）、メチルセルロースなどのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）；ポリビニルアルコールなどの酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキサイドなど）などが挙げられる。

[0069] [セパレータ]

セパレータは、正極と負極との間に介在する。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などが挙げられる。セパレータの材質には、例えばポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが用いられる。セパレータは、少なくとも一方の表層部に耐熱絶縁層を有してもよい。耐熱性絶縁層は、無機酸化物フィラーを主成分（例えば80質量%以上）として含んでもよく、耐熱性樹脂を主成分（例えば40質量%以上）として含んでもよい。耐熱性樹脂には、芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などを用いてもよい。

[0070] [電解質]

電解質は、液状電解質（電解液）でもよく、ゲル状電解質でもよく、固体電解質でもよい。ゲル状電解質は、リチウム塩とマトリックスポリマーを含み、あるいは、リチウム塩と非水溶媒とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

[0071] 固体電解質は、無機固体電解質でもよい。無機固体電解質としては、例えば、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等）が使用される。

電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む非水電解液であってもよい。非水電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上 2 mol/L 以下である。非水電解液は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0072] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ LiCl 、 LiBr 、 LiI など）などが挙げられる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群が電解液と共に外装体に収容された構造が挙げられる。ただし、これに限られず、他の形態の電極群が適用されてもよい。例えば、正極と負極とがセパレータを介して積層された積層型の電極群でもよい。二次電池の形態も限定されず、例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型などであればよい。

[0075] 以下、二次電池の構造を、図1を参照しながら説明する。図1は、本実施形態の一例である円筒形の非水系二次電池10の縦断面図である。ただし、

本開示は以下の構成に限定されるものではない。

[0076] 二次電池10は、電極群18と、電解液（図示せず）と、これらを収容する有底円筒形の電池缶22とを具備する。電池缶22の開口部にガスケット21を介して封口体11がかしめ固定されている。これにより電池内部が密閉されている。封口体11は、弁体12と、金属板13と、弁体12と金属板13との間に介在する環状の絶縁部材14と、を具備する。弁体12と金属板13は、それぞれの中心部において、互いに接続されている。正極板15から導出された正極リード15aは、金属板13に接続されている。よって、弁体12は、正極の外部端子として機能する。負極板16から導出された負極リード16aは、電池缶22の底部内面に接続されている。電池缶22の開口端の近傍には環状溝部22aが形成されている。電極群18の一方の端面と環状溝部22aとの間には、第1絶縁板23が配置されている。電極群18の他方の端面と電池缶22の底部との間には、第2絶縁板24が配置されている。電極群18は、正極板15と負極板16とをセパレータ17を介して捲回して形成されている。

[0077] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0078] 《実施例1》

[正極の作製]

活物質粒子を構成する正極活物質には、平均粒子径が $1.3\ \mu\text{m}$ の複合酸化物 $\text{N}(\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2)$ を用いた。また、正極集電体として、厚さ $1.5\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を準備した。

[0079] 活物質粒子と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、95：2.5：2.5の質量比で含み、かつ3-アセトアミド安息香酸（平均粒子径 $100\ \mu\text{m}$ ）を1.3質量%の含有率で含む正極合剤にNMPを添加して、攪拌し、正極スラリーを調製した。このとき、3-アセトアミド安息香酸が $10\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲の粒子径になるように攪拌条件を制御した。

[0080] 正極集電体であるアルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥し、アルミニウム箔の両面に未圧延層を形成した。このとき、後述する正極活物質層における3-アセトアミド安息香酸の分布が $P_t / P_b \approx 1.5$ となるように乾燥温度を 200°C に制御した。

[0081] 次に、未圧延層を圧延して、正極活物質の密度が 3.6 g/cm^3 の正極活物質層を形成した。圧延後の正極全体の厚みは $160\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0082] [負極の作製]

負極活物質である黒鉛と、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)と、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)とを、96:2:2の質量比で含む負極合剤に水を添加して攪拌し、負極スラリーを調製した。次に、負極集電体である銅箔の表面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に負極活物質層を形成した。負極活物質層の負極活物質の密度は 1.6 g/cm^3 となるように調整した。負極全体の厚みは $170\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0083] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを3:7の体積比で含む混合溶媒に LiPF_6 を 1.0 mol/L 濃度で溶解して非水電解質を調製した。

[0084] [二次電池の作製]

各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するように、セパレータを介して正極および負極を渦巻き状に巻回することにより電極群を作製した。電極群をアルミニウムラミネートフィルム製の外装体内に挿入し、 105°C で2時間真空乾燥した後、電解液を注入し、外装体の開口部を封止して、二次電池A1を得た。

[0085] 《実施例2》

正極活物質層における3-アセトアミド安息香酸の分布が $P_t / P_b \approx 1$ を満たすように乾燥温度を室温に制御したこと以外、実施例1と同様に、二次電池A2を作製した。

[0086] 《実施例3》

正極スラリーを調製する際、3-アセトアミド安息香酸を予めNMPに完全に溶解させたこと以外、実施例1と同様に、二次電池A3を作製した。具体的には、50℃のNMPに正極合剤の1.3質量%に相当する量の3-アセトアミド安息香酸を添加し、3時間かけて溶解させ、その後、活物質粒子と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、95:2.5:2.5の質量比で3-アセトアミド安息香酸のNMP溶液に添加して、攪拌し、正極スラリーを調製した。正極活物質層における3-アセトアミド安息香酸の分布は $P_t/P_b \div 1.5$ となるように乾燥温度を200℃に制御した。

[0087] 《実施例4》

正極活物質層における3-アセトアミド安息香酸の分布が $P_t/P_b \div 1$ を満たすように乾燥温度を室温に制御したこと以外、実施例3と同様に、二次電池A4を作製した。

[0088] 《比較例1》

正極合剤に3-アセトアミド安息香酸を含ませなかった(3-アセトアミド安息香酸の含有率は0%)こと以外、実施例1と同様に、二次電池B1を作製した。

[0089] [評価1]

実施例1～4および比較例1で得られた二次電池について、下記の評価を行った。

(a) 25℃の環境下で、電池を0.3Itの定電で電圧が4.2Vになるまで定電流充電し、その後、4.2Vの定電圧で電流が0.05Itになるまで定電圧充電した。

(b) 25℃の環境下で、(a)で充電した電池の中央部に、丸釘(直径2.7mm)の先端を接触させ、1mm/秒の速度で突き刺し、内部短絡による電池電圧降下($\Delta 50mV$)を検出した直後に、丸釘の突き刺しを停止した。電池が短絡して1分後の電池の表面温度を測定した。電池A1～A4

および電池 B 1 の表面温度を表 1 に示す。

[0090] [表1]

二次電池	結着剤	3-アセトアミド安息香酸含有率(%)	Pt/Pb	3-アセトアミド安息香酸の偏在	10 μm 以上の粒子	表面温度(°C)
A1	PVDF	1.30	1.5	あり	あり	37.2
A2	PVDF	1.30	1	なし	あり	47.0
A3	PVDF	1.30	1.5	あり	なし	44.2
A4	PVDF	1.30	1	なし	なし	51.3
B1	PVDF	0	-	-	なし	80 以上

[0091] 表 1 より、電池 A 1 ~ A 4 では、電池 B 1 と比較して、電池の内部短絡が発生したときの安全性を高めることができたことがわかる。また、Pt/Pb の値が同じ実施例同士で比較すると、3-アセトアミド安息香酸の 10 μm 以上の粒子もしくは凝集体が正極活物質層に含まれている場合に、安全性の向上が顕著である。

[0092] 《実施例 5》

熱分解性添加剤を 3-アセトアミド安息香酸から 4-アセトアミド安息香酸（平均粒子径 100 μm）に変更し、正極活物質層における 4-アセトアミド安息香酸の分布が Pt/Pb ≒ 1.35 となるように乾燥温度を制御したこと以外、実施例 1 と同様に、二次電池 A 4 を作製した。

[0093] 《実施例 6》

熱分解性添加剤を 3-アセトアミド安息香酸から 4-アセトアミド安息香酸（平均粒子径 100 μm）に変更したこと以外、実施例 2 と同様に、二次電池 A 6 を作製した。

[0094] 《実施例 7》

熱分解性添加剤を 3-アセトアミド安息香酸から 4-アセトアミド安息香酸に変更し、正極活物質層における 4-アセトアミド安息香酸の分布が Pt/Pb ≒ 1.35 となるように乾燥温度を制御したこと以外、実施例 3 と同様に、二次電池 A 7 を作製した。

[0095] 《実施例 8》

熱分解性添加剤を3-アセトアミド安息香酸から4-アセトアミド安息香酸に変更したこと以外、実施例4と同様に、二次電池A8を作製した。

[評価2]

実施例5～8で得られた二次電池について、評価1と同様の評価を行った。電池A5～A8の表面温度を表2に示す。

[0096] [表2]

二次電池	結着剤	4-アセトアミド安息香酸含有率(%)	Pt/Pb	4-アセトアミド安息香酸の偏在	10 μ m以上の粒子	表面温度(°C)
A5	PVDF	1.30	1.35	あり	あり	47.0
A6	PVDF	1.30	1	なし	あり	54.6
A7	PVDF	1.30	1.35	あり	なし	52.4
A8	PVDF	1.30	1	なし	なし	57.9

[0097] 表2より、電池A5～A8では、表1の電池B1と比較して、電池の内部短絡が発生したときの安全性を高めることができたことがわかる。また、Pt/Pbの値が同じ実施例同士で比較すると、4-アセトアミド安息香酸の10 μ m以上の粒子もしくは凝集体が正極活物質層に含まれている場合に、安全性の向上が顕著である。なお、表1と表2より、安全性を高める効果は、4-アセトアミド安息香酸よりも3-アセトアミド安息香酸の方が大きいことがわかる。

産業上の利用可能性

[0098] 本開示に係る二次電池用正極およびこれを含む二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器、電気自動車などの主電源に有用である。

[0099] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

[0100] 10 : 二次電池、11 : 封口体、12 : 弁体、13 : 金属板、14 : 絶縁部材、15 : 正極板、15a : 正極リード、16 : 負極板、16a : 負極リード、17 : セパレータ、18 : 電極群、21 : ガスケット、22 : 電池缶、22a : 溝部、23 : 第1絶縁板、24 : 第2絶縁板

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、
前記正極活物質層は、活物質粒子と、結着剤と、熱分解性添加剤と、を含み、
前記熱分解性添加剤は、アセトアミド安息香酸を含む、二次電池用正極。
- [請求項2] 前記熱分解性添加剤の少なくとも一部が、前記正極活物質層中に $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子として存在する、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [請求項3] 前記正極活物質層の断面観察において、粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の前記熱分解性添加剤の粒子が、前記正極活物質層の面方向における長さ $300\ \mu\text{m} \times$ 正極活物質層の厚さで定義される矩形の観測視野に5個以上観測される、請求項2に記載の二次電池用正極。
- [請求項4] 前記正極活物質層に含まれる前記アセトアミド安息香酸の含有率が、 0.1 質量%以上 5 質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用正極。
- [請求項5] 前記正極活物質層の断面を走査型電子顕微鏡および電子線マイクロアナライザーで分析するとき、前記アセトアミド安息香酸が存在する箇所面積が、前記正極活物質層の面方向における長さ $300\ \mu\text{m} \times$ 正極活物質層の厚さ T で定義される矩形の観測視野において、 0.5 面積%以上 27 面積%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用正極。
- [請求項6] 前記熱分解性添加剤の $1\ \text{g}$ あたりに $500\ \mu\text{g}$ 以上 $5000\ \mu\text{g}$ 以下の酢酸成分が含まれている、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用正極。
- [請求項7] 前記熱分解性添加剤が、前記活物質粒子の表面の一部を被覆している、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用正極。

[請求項8] 前記熱分解性添加剤が、正極活物質層の正極集電体側よりも最表面側に偏在している、請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用正極。

[請求項9] 前記正極活物質層の厚さをTとするとき、
前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から0.5Tまでの領域に存在する前記熱分解性添加剤の存在確率P_bと、
前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から0.5Tの位置から前記最表面までの領域に存在する前記熱分解性添加剤の存在確率P_tとは、 $1.35 \leq P_t / P_b$ を満たす、請求項8に記載の二次電池用正極。

[請求項10] 前記活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物を含み、
リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムとNiとを含み、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケル酸化物を含み、
前記リチウムニッケル酸化物に含まれるLi以外の金属元素に占めるNiの割合は50原子%以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の二次電池用正極。

[請求項11] 前記リチウムニッケル酸化物は、
式： $Li_{\alpha}Ni_{x_1}M1_{x_2}M2_{(1-x_1-x_2)}O_{2+\beta}$ で表され、
元素M1は、V、CoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種であり、
元素M2は、Mg、Al、Ca、Ti、Cu、ZnおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種であり、
 $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 、
 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、
 $0.5 \leq x_1 < 1$ 、
 $0 \leq x_2 \leq 0.5$ 、
 $0 < 1 - x_1 - x_2 \leq 0.5$
を満たす、請求項10に記載の二次電池用正極。

- [請求項12] 前記結着剤は、フッ素樹脂および水素化ニトリルブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～11のいずれか1項に記載の二次電池用正極。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の二次電池用正極、負極、リチウムイオン伝導性の電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備える、二次電池。
- [請求項14] 活物質粒子と、結着剤と、熱分解性添加剤と、分散媒と、を含む正極スラリーを調製する工程と、
正極集電体を準備する工程と、
前記正極集電体の表面に前記正極スラリーを塗布して塗膜を形成する工程と、
前記塗膜を乾燥して、未圧延層を形成する工程と、
前記未圧延相を圧延して、正極活物質層を形成する工程と、
を具備し、
前記熱分解性添加剤は、アセトアミド安息香酸を含み、
前記分散媒が、有機溶媒を含む、二次電池用正極の製造方法。
- [請求項15] 前記熱分解性添加剤の少なくとも一部が、前記正極スラリー中に10 μ m以上の粒子径を有する粒子として存在する、請求項14に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項16] 前記正極活物質層の厚さをTとするとき、
前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から0.5Tまでの領域に存在する前記熱分解性添加剤の存在確率P_bと、
前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から0.5Tの位置から最表面までの領域に存在する前記熱分解性添加剤の存在確率P_tとは、
 $1.35 \leq P_t / P_b$ を満たす、請求項14または15に記載の二次電池用正極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i		
FI: H01M4/62 Z; H01M4/131; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/1391; H01M4/36 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M4/62; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/021891 A1 (ZEON CORPORATION) 31 January 2019 (2019-01-31)	1-16
A	JP 2019-75222 A (TOYOTA MOTOR CORP) 16 May 2019 (2019-05-16)	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
10 February 2023		21 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/046790

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019/021891	A1	31 January 2019	US	2020/0176782	A1	
				EP	3660953	A1	
				CN	110870103	A	
				KR	10-2020-0037213	A	

JP	2019-75222	A	16 May 2019	US	2019/0115598	A1	
				CN	109671950	A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/131; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/1391; H01M4/36 C</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/62; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/021891 A1 (日本ゼオン株式会社) 31.01.2019 (2019 - 01 - 31)</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-75222 A (トヨタ自動車株式会社) 16.05.2019 (2019 - 05 - 16)</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2019/021891 A1 (日本ゼオン株式会社) 31.01.2019 (2019 - 01 - 31)	1-16	A	JP 2019-75222 A (トヨタ自動車株式会社) 16.05.2019 (2019 - 05 - 16)	1-16
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	WO 2019/021891 A1 (日本ゼオン株式会社) 31.01.2019 (2019 - 01 - 31)	1-16									
A	JP 2019-75222 A (トヨタ自動車株式会社) 16.05.2019 (2019 - 05 - 16)	1-16									
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.02.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.02.2023</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小森 利永子 4X 4491</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>										

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/046790

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/021891	A1	31.01.2019	US	2020/0176782	A1	
				EP	3660953	A1	
				CN	110870103	A	
				KR	10-2020-0037213	A	

JP	2019-75222	A	16.05.2019	US	2019/0115598	A1	
				CN	109671950	A	
